

УДК 536.46

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Zr—Al—C

С. Г. Вадченко, Д. Ю. Ковалёв, М. А. Лугинина

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черногловка
vadchenko@ism.ac.ru

Исследованы механизм воспламенения и зависимость состава образующихся продуктов горения или теплового взрыва в смеси $2Zr + Al + C$ от температуры инициирования и условий теплообмена. Условия теплообмена изменяли, варьируя размеры образцов и газовую среду, в которой проводили эксперименты. Обнаружены два режима горения: низкотемпературный, при котором формировались алюминиды циркония и оставались углерод и часть циркония, и высокотемпературный режим, при котором продуктами реакции были карбид и алюминид циркония. Продукты низкотемпературного режима горения при повторном инициировании реагировали в высокотемпературном режиме. Обнаруженные зависимости обусловлены протеканием параллельных реакций в трехкомпонентной системе.

Ключевые слова: СВС, режимы горения, маршруты реакций в системе Zr—Al—C.

DOI 10.15372/FGV20170207

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов воспламенения, горения и формирования фаз в системе Zr—Al—C представляет интерес для получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) МАХ-фаз [1, 2], дисперсионно-упрочненных материалов и наноразмерных порошков ZrC [3]. Механизм образования тройного соединения в гетерогенной системе, в которой реакции могут происходить в каждой из трех комбинаций элементов, не может быть представлен как единичный акт химического взаимодействия, а является совокупностью последовательных и параллельных реакций. В системах, в которых протекают, как минимум, две реакции — сильно- и слабоэкзотермическая, в зависимости от температуры инициирования или условий теплоотдачи возможны различные режимы горения. До настоящего времени экспериментально получено лишь несколько примеров образования различных продуктов в одной и той же системе при разных способах инициирования. Впервые это явление было обнаружено в гибридных гетерогенных системах Ti—C—H₂ и Zr—C—H₂, в которых в зависимости от температуры иницирующего импульса происходило соответственно образование либо гидрида или карбида титана, либо гидрида или карбида циркония [4, 5]. Реакции титана и циркония с водородом

имеют низкую энергию активации и температуру горения $\approx 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, которой недостаточно для инициирования высокотемпературной реакции титана и циркония с углеродом, что дало возможность варьированием температуры поджигающей спирали инициировать два режима горения. Для твердофазных гетерогенных систем, характеризующихся высокими температурами горения, осуществить различные режимы сложно. Это связано с тем, что температуры горения в «низкотемпературном» режиме, как правило, достаточно для инициирования «высокотемпературного» режима. Цель работы — исследование механизма горения и фазообразования в системе Zr—Al—C в зависимости от условий инициирования и теплообмена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из порошков циркония (марки М-41), алюминия (марки ПАД-1) и сажи (марки П804Т) готовили смесь в молярном соотношении $2Zr + Al + C$. Из смеси прессовали цилиндрические образцы двух размеров: диаметром $d = 12$ мм, высотой $h = 7 \div 8$ мм и $d = 3$ мм, $h = 0.5 \div 0.8$ мм. Реакцию в образцах большего размера инициировали двумя способами — тепловым импульсом от вольфрамовой спирали, нагреваемой электрическим током, или медленным нагревом всего образца в печи. Для этого применялся реактор объемом 1.5 л, снабженный нагревателем. Меньшие по размеру образцы использовали для получения более де-

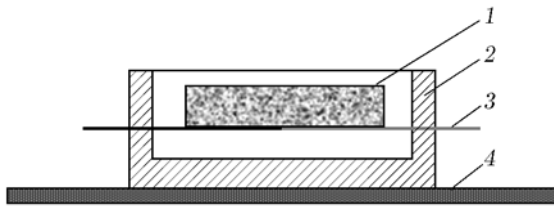


Рис. 1. Схема измерения температуры воспламенения образцов:

1 — образец, $d = 3$ мм, 2 — тигель, 3 — термопара, 4 — графитовый ленточный нагреватель

тальной информации о процессе воспламенения. Для этого образцы укладывали непосредственно на термопару, прокатанную до толщины 20 мкм, проходящую через тигель из нитрида бора (рис. 1). Тигель находился на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током. Нагрев ленты до постоянной темпера-

туры происходил за $1 \div 2$ с. Скорость нагрева и температуру образца не регулировали, они определялись естественным конвективно-радиационным теплопереносом от тигля и графитовой ленты. Эксперименты проводили в среде аргона и гелия при атмосферном давлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

При инициировании реакции в аргоне высокотемпературным импульсом по образцу распространялась стационарная волна горения со скоростью ≈ 1 см/с и температурой ≈ 1800 °С. Образцы после горения уменьшались в диаметре на $2 \div 3$ %, по длине — на $8 \div 10$ % и образовывали прочный спёк продукта. Структуры изломов и шлифа образцов представлены на рис. 2, а–в. Локальный рентгеноспектраль-

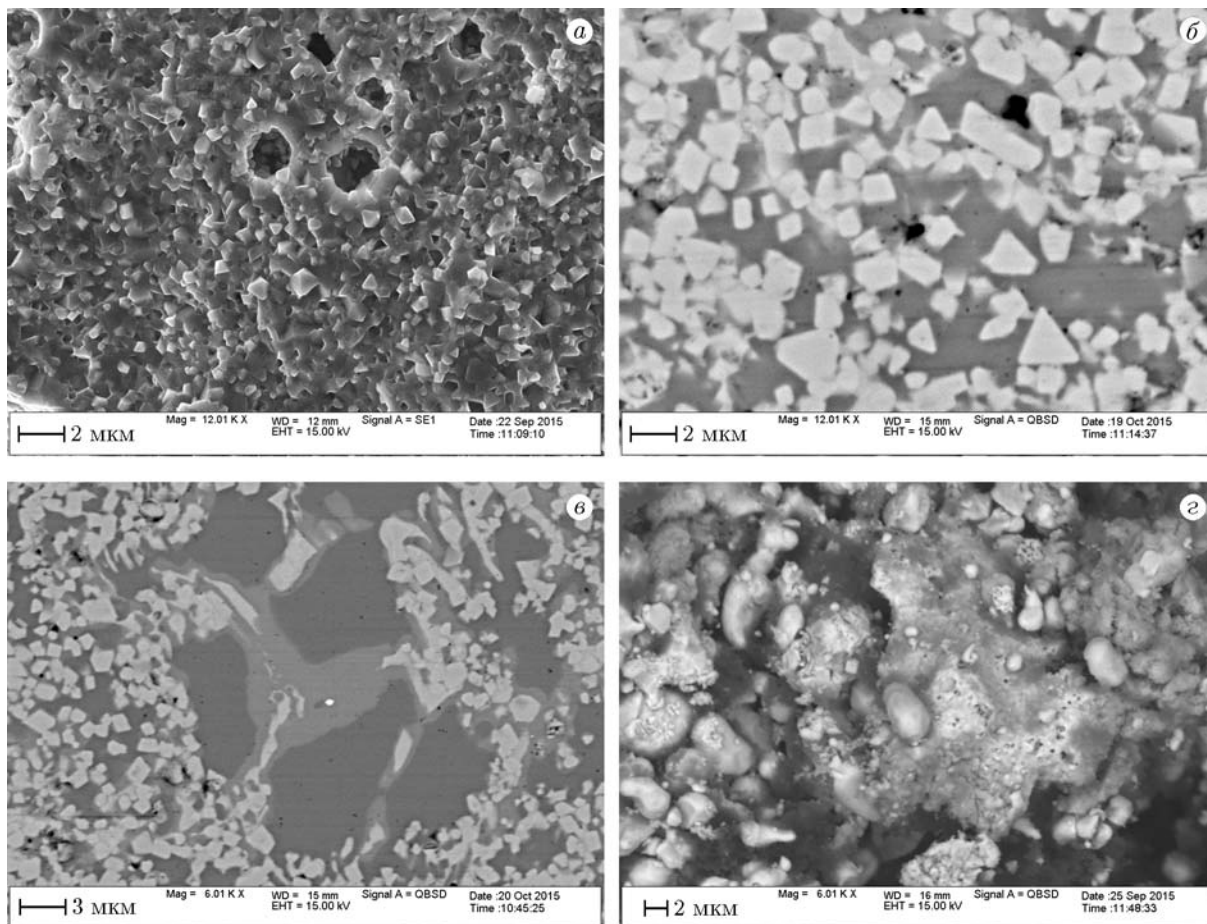


Рис. 2. Фотографии излома (а) и участков шлифа (б, в) образца, сгоревшего в высокотемпературном режиме, и излома (г) образца, сгоревшего в низкотемпературном режиме

ный анализ показал, что мелкие светлые зерна имеют состав, близкий к ZrC . Зёрна карбида циркония равномерно распределены в матрице из интерметаллидов $ZrAl_x$, содержащих растворенный углерод (рис. 2, б). Непосредственно к карбидному зерну примыкает тонкий слой из интерметаллида, состав которого может быть выражен формулой Zr_2Al_3 . На большем удалении от зерна состав интерметаллида близок к $ZrAl_2$. При медленном нагреве образца в печи в среде аргона максимальная температура горения не превышала $800\text{ }^\circ\text{C}$. После низкотемпературного горения образцы практически не меняли размеры, но не обладали прочностью, достаточной для изготовления шлифа. На рис. 2, г показана структура излома образца, сгоревшего в низкотемпературном режиме. Глобулярные частицы образовались в результате плавления алюминия и его реакции с углеродом и цирконием. Локальный рентгеноспектральный анализ поверхности излома показал, что на ней имеются частицы интерметаллида, циркония и углерода. Отметим, что низкотемпературный режим горения неустойчив и реализовать его на «больших» образцах в аргоне сложно, так как после начала низкотемпературного режима и сгорания $1/3 \div 1/5$ части образца горение переходит в высокотемпературный режим. При проведении экспериментов в среде гелия низкотемпературный режим, благодаря интенсивному теплообмену, сохраняется до полного прохождения волны горения по всей длине образца.

Рентгенофазовый анализ (рис. 3) показал, что при высокотемпературном режиме реакции образуются фазы ZrC и $ZrAl_2$, при низкотемпературном режиме горения или воспламенении в печи в среде гелия образуются фазы $ZrAl_2$, $ZrAl_3$, Zr_2Al_3 , $ZrAlC_{1.77}$ и остаются цирконий и углерод.

На рис. 4 представлены термограммы нагрева образцов диаметром 3 мм в среде аргона. При температуре тигля меньше некоторой критической $T_{h,cr} = 670 \div 680\text{ }^\circ\text{C}$ воспламенение происходит при температуре ниже температуры плавления алюминия $T_{m,Al}$. В этом случае перегрев образца небольшой (кривая 1 на рис. 4). Это совпадает с данными дифференциального термического анализа в работе [6], в которой экзотермический пик реакции образцов смеси $Zr-Al$ зафиксирован при температуре $580 \div 600\text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении температуры графитовой ленты скорость нагрева образ-

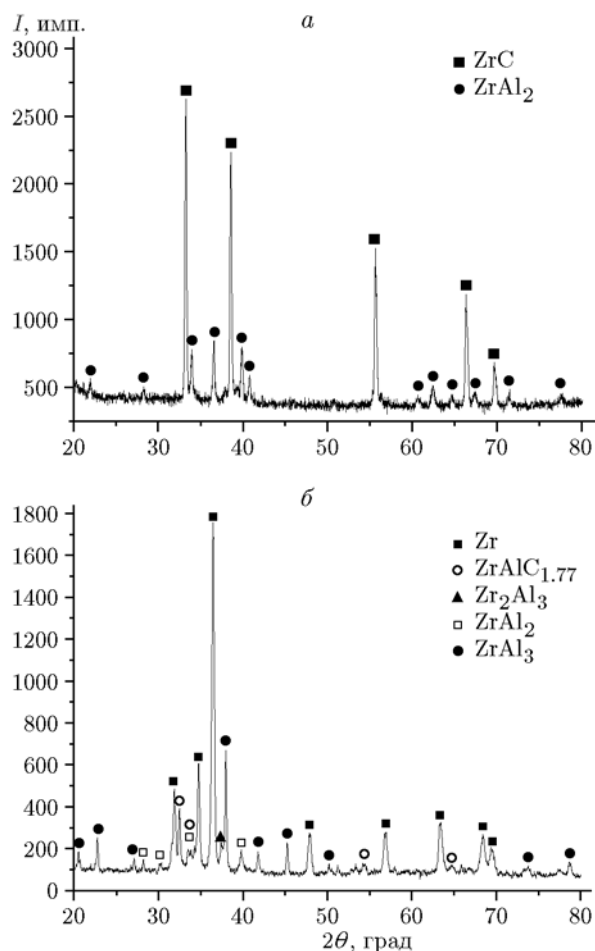


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов высокотемпературного (а) и низкотемпературного (б) режимов горения

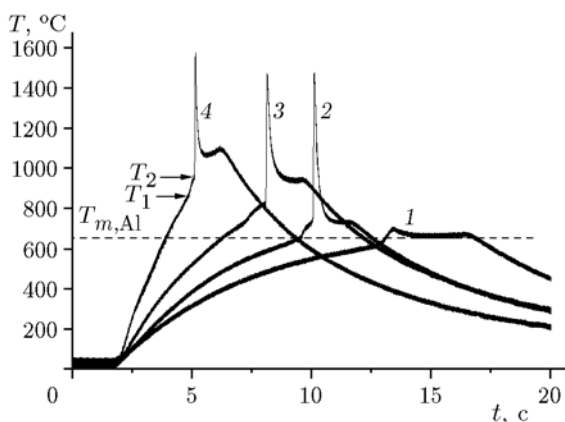


Рис. 4. Термограммы воспламенения образцов в зависимости от температуры тигля:
1 — $T_h = 670$, 2 — 730 , 3 — 950 , 4 — $1070\text{ }^\circ\text{C}$

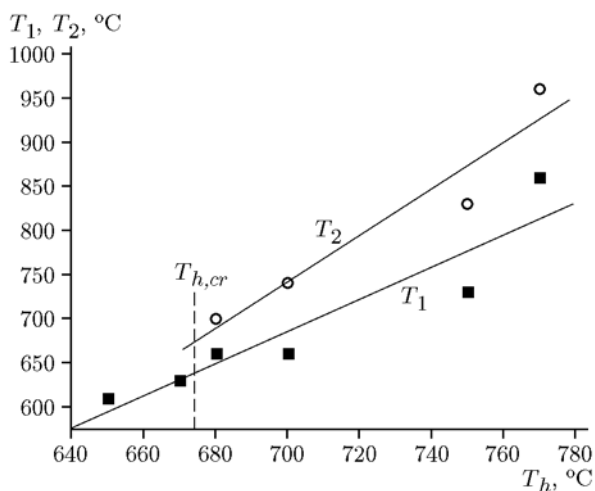


Рис. 5. Зависимость температур воспламенения T_1 и T_2 от температуры тигля

ца растет и после первого скачка температуры наблюдается второй, приводящий к воспламенению. На рис. 5 показаны температуры перегиба при первом (T_1) и втором (T_2) скачках температуры в зависимости от температуры нагревателя. Разность между температурами воспламенения $\Delta T = T_2 - T_1$ увеличивается от 50 до 100 °C при росте температуры нагревателя.

В аргоне начавшаяся низкотемпературная реакция, как правило, переходит в высокотемпературный режим. Реализовать низкотемпературный режим горения значительно проще в среде гелия из-за большой теплоотдачи образца. Также низкотемпературный режим горения наблюдается при нагреве образцов диаметром 3 мм. После низкотемпературного горения в исследуемой системе расходуются весь алюминий и практически не израсходованными остаются углерод и большая часть циркония, поэтому образец способен к повторному горению. Образцы, сгоревшие в низкотемпературном режиме в гелии, повторно инициировали в среде аргона. Для этого требуется высокотемпературный инициирующий импульс или нагрев образца до температуры ≈ 1200 °C. Сказанное иллюстрирует рис. 6, где один и тот же образец сначала реагирует в низкотемпературном режиме, при котором наблюдается небольшой перегрев относительно температуры тигля, а затем после охлаждения и нагрева до более высокой температуры воспламеняется и сгорает в высокотемпературном режиме. Состав продуктов, образующихся после повторного горения, такой

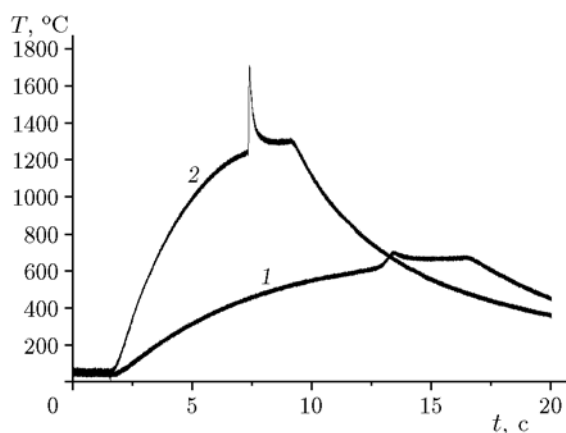
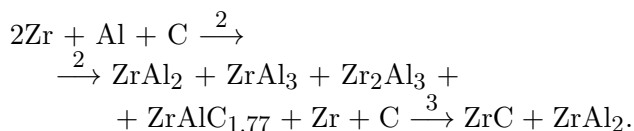
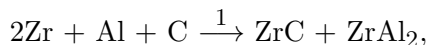


Рис. 6. Термограммы низкотемпературного (1) и повторного высокотемпературного (2) воспламенения продуктов горения

же, как при высокотемпературном режиме горения.

Таким образом, в зависимости от температуры инициирующего импульса или от скорости нагрева реакция в смеси $2Zr + Al + C$ может проходить по двум маршрутам с образованием различных основных продуктов:



1. Инициирование высокотемпературным импульсом, приводящее к высокотемпературному горению.

2. Инициирование в среде гелия низкотемпературным импульсом или медленным нагревом образца, приводящие к низкотемпературному горению или тепловому взрыву.

3. Повторное инициирование высокотемпературным импульсом продуктов реакции (2), приводящее к высокотемпературному горению.

Продукты, образующиеся после повторного горения, отличаются от продуктов, полученных при первичном высокотемпературном горении, в два раза меньшим размером частиц ZrC. Это связано с тем, что при высокотемпературном режиме ведущая роль принадлежит реакции синтеза карбида циркония, а при избытке расплавленного циркония и алюминия происходят слияние и укрупнение частиц карбида циркония. Наличие большого количе-

ства расплава за счет сил поверхностного натяжения приводит к уменьшению объема образца после горения. При повторном горении состав и структура смеси другие, часть циркония и алюминий образовали интерметаллиды и температура горения и количество расплава уменьшились. Вследствие этого кристаллизация расплава происходит быстрее, что ограничивает время роста частиц карбида циркония. Согласно диаграммам фазового состояния бинарных систем, в системе Zr—Al—C возможно образование 10 различных интерметаллидов Zr_xAl_y , карбидов ZrC и Al_4C_3 ; кроме того, известны тройные соединения $ZrAlC_2$, $Zr_2Al_3C_4$, $Zr_3Al_3C_5$, $Zr_3Al_3C_5$ и МАХ-фазы Zr_3AlC_2 и Zr_2AlC . Наиболее стабильным соединением в этой системе является ZrC, и исходя из состава смеси в этом случае состав продуктов должен соответствовать реакции $2Zr + Al + C = ZrC + ZrAl$. По-видимому, МАХ-фаза Zr_2AlC нестабильна и термодинамически более выгодно образование карбида и алюминидов циркония.

ВЫВОДЫ

1. При инициировании реакции высокотемпературным импульсом реакцией, отвечающей за распространение волны горения, является синтез ZrC. В результате формируется материал, содержащий карбиды и алюминиды циркония. МАХ-фаза при СВС в рассматриваемой системе не образуется.

2. При инициировании реакции низкотемпературным импульсом или объемном воспламенении при сильном теплоотводе (в среде гелия или на тонких образцах) формируются интерметаллиды $ZrAl_2$, $ZrAl_3$ и Zr_2Al_3 . Тепла, выделяющегося в результате реакции образования интерметаллидов, недостаточно для инициирования взаимодействия циркония с углеродом.

3. Продукты низкотемпературного взаимодействия при инициировании высокотемпературным импульсом способны гореть с образованием ZrC и $ZrAl_2$.

4. Показано, что при увеличении температуры образца выше критической наблюдаются стадийное воспламенение и переход от низкотемпературного к высокотемпературному режиму горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lapauw T., Halim J., Lu T., Cabioch L., Hultman M. W., Barsoum J., Vleugels J. Synthesis of the novel Zr_3AlC_2 MAX phase // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — V. 36, N 3. — P. 943–947.
2. Lapauw T., Lambrinou K., Cabioch T., Halim J., Lu J., Pesach A., Rivin O., Ozeri O., Caspi E. N., Hultman L., Eklund P., Rosén J., Barsoum M. W., Vleugels J. Synthesis of the new MAX phase Zr_2AlC // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — V. 36, N 8. — P. 1847–1853.
3. Mousheng Song, Maowu Ran, Yu Long. Synthesis of ultrafine zirconium carbide particles by SHS in an Al—Zr—C system: Microstructural evaluation and formation mode // J. Alloys Compounds. — 2013. — V. 564. — P. 20–26.
4. Мартиросян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. Критические явления при горении смесей типа $A_{ТВ} + B_{ТВ} + C_T$ (на примере системы титан — углерод — водород) // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 4. — С. 24–29.
5. Мартиросян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. Экспериментальные наблюдения неединственности стационарных режимов горения в системах с параллельными реакциями // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 6. — С. 22–24.
6. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н. Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 5. — С. 3–19.

Поступила в редакцию 20/V 2016 г.